

La superficie del vidrio^{*}

I. Estructura y propiedades químicas

PIEDAD DE LA CIERVA

Laboratorio y Taller de Investigación
del Estado Mayor de la Armada

LUISA ARROYO

Instituto Nacional de Electrónica

RESUMEN

Se hace un breve estudio de la estructura del vidrio, y a continuación se exponen algunas consideraciones generales acerca de la estructura de su superficie.

Se explican las propiedades químicas de la superficie del vidrio, basándose en razones estructurales, y se hace especial mención de las reacciones que tienen lugar entre dicha superficie y el agua, los ácidos y las sales.

SUMMARY

A brief survey is made on the structure of glass and on the structure of the glass surfaces.

The chemical properties of the glass surfaces are explained on the basis of their structure, and special mention is made of reactions taking place with water, acids and salts.

I. Introducción.

En el estado actual de la civilización el vidrio es una materia prima fundamental, ya que no se concibe una actividad o industria que pueda funcionar prescindiendo de este poderoso auxiliar. Bastará citar, aparte su utilización corriente

* Este trabajo es parte de la tesis doctoral de L. Arroyo.

en construcción y utensilios domésticos, su empleo creciente en instrumentos de óptica, en electrónica y otros muchos aspectos de la ciencia aplicada, que exigen constantemente la producción de vidrios nuevos. Como consecuencia, la industria de la fabricación del vidrio está haciendo incesantes demandas a la ciencia. Si a esto se añade que algunos materiales como la cerámica, refractarios y cemento contienen cantidades variables de vidrio, se puede comprender la importancia de su estudio.

Entre las propiedades más importantes del vidrio se pueden citar su resistividad eléctrica, su poder reflector y transmisor para las distintas radiaciones, su resistencia mecánica, tendencia a la desvitricación y atacabilidad por diversos agentes. Muchas de estas propiedades dependen no sólo de la composición y estructura del vidrio, sino también de la naturaleza y estado de su superficie, asuntos que en la actualidad son objeto de investigaciones en numerosos centros de producción de artículos de vidrio.

En el presente trabajo, que resumiremos en tres artículos, se da una idea general, resultado del estudio bibliográfico, de la estructura del vidrio y de la superficie del mismo, de sus propiedades químicas y mecánicas y del mecanismo del pulido. Finalmente se darán los resultados experimentales del trabajo realizado por las autoras, acerca de superficies de vidrios ópticos, por tratamiento con ácido nítrico.

II. Estructura del vidrio.

La estructura del vidrio es aún motivo de controversia. La diferencia entre un sólido cristalino y uno vítreo es cuestión del tamaño de las zonas en que se da una estructura definida, ya que en el vidrio existe un cierto desorden, propio del estado líquido, al mismo tiempo que la vecindad permanente entre ciertos átomos. Sobre la naturaleza e importancia de este desorden se apoyan las diferentes teorías acerca de la estructura, sin que ninguna satisfaga aún por completo.

Antes de la aplicación de los métodos de análisis por difracción de rayos X, se consideraba el vidrio como un líquido sobrenfriado o se asimilaba su estructura a una solución mutua de los óxidos constituyentes. Posteriormente, gracias al empleo de diferentes técnicas de estudio, se ha llegado a una concepción molecular, que puede ser dividida en tres grupos principales: la red desordenada, la cristalítica y la micelar.

La llamada hipótesis de la red desordenada, imaginada por Zachariassen en 1932, considera una red atómica tridimensional, cuyos componentes están distribuidos al azar, sin que existan compuestos químicos definidos, aunque cada átomo de Si está rodeado por cuatro átomos de O en posición tetraédrica. Una

configuración estructural dada no se repite a intervalos regulares; no hay trazas de estructura ordenada propia del estado cristalino. No existen dos puntos exactamente iguales y existen grados muy diferentes de debilidad, que pueden dar lugar a la ruptura de enlaces en un amplio intervalo de temperaturas; esto explica el ablandamiento gradual del vidrio.

Los estudios de difracción de rayos X en vidrios de sílice y sosa permitieron a Warrene en 1937-40 deducir que los enlaces Si — O forman un esqueleto desordenado continuo, con los átomos de sodio distribuidos al azar en los intersticios del mismo (fig. 1). El análisis de los espectros indica una ordenación de corto alcance (unos 7 Å.), que recuerda el de los cuerpos cristalizados, cuyo centro es siempre un átomo de silicio.

Esta concepción, a la vez que confirmaba las ideas de Zachariasen, permitió

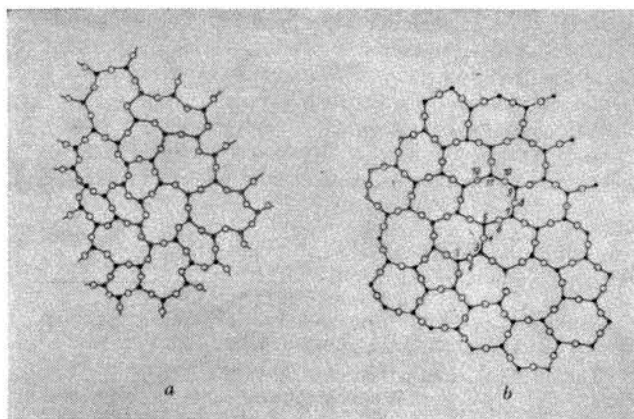


FIG. 1.—Representación esquemática de la estructura de la sílice vítrea: a) Según la antigua hipótesis de la red desordenada. b) Según la concepción moderna de las mallas hexagonales irregulares (Según Prod'homme, ref. 1.)

el desarrollo de una nueva hipótesis, la de los “cristalitos” defendida principalmente por la escuela rusa. Basándose en la coincidencia entre los máximos del espectro de difracción de rayos X de la cristobalita y la sílice vítrea, se piensa que esta última estaría constituida por gérmenes de cristobalita, es decir, zonas cristalinas de una docena Å, rodeadas por regiones más deformadas.

Otros estudios por absorción de infrarrojo, etc., suministran resultados a favor de la hipótesis de los cristalitos. En contra de esta teoría se puede objetar que durante la desvitrificación no se produce la forma cristalina previsible por la naturaleza de estos cristalitos.

En los últimos años existe una tendencia a admitir una estructura micelar del vidrio. Prebus y Michener entre otros, descubrieron en 1954 elementos estructurales de 20 á 200 Å que interpretaron como micromicelas. Se admite además que en el vidrio de sílice existen trazos o residuos pseudocristalinos. La persistencia de la estructura exagonal propia del cuarzo, incluso después de un tratamiento a 1800° C. parece confirmada por las bandas de absorción.

Tilton en 1958 desarrolla un modelo de estructura a base de redes pentagonales por agrupaciones planas de cinco tetraedros cuya simetría es incompatible con la formación de un retículo cristalino. La configuración tridimensional resul-

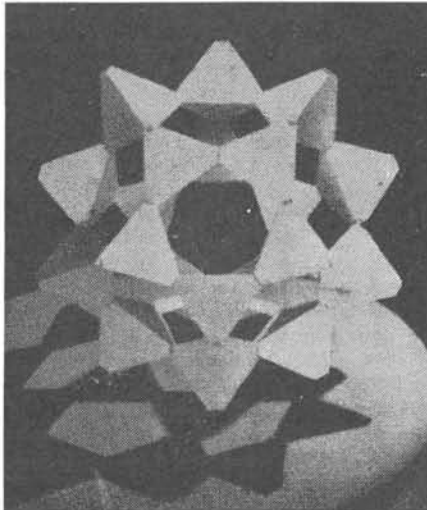


FIG. 2.—Vista de un vitrón: constituido por 20 tetraedros, que corresponden a 20 átomos de silicio en los centros y a 30 átomos de oxígeno en los vértices comunes. (Según Prod'homme, ref. 1)

tante sólo puede extenderse hasta ciertos límites, pasados los cuales aparecen tensiones y distorsiones. Esta unidad estructural ha sido designada por Tilton con el nombre de "vitrón" (fig. 2).

El concepto de vitrón reconcilia las teorías de la red desordenada y de los cristalitos. Este modelo tiene además la ventaja de que las variaciones de volumen y de resistencia mecánica en las zonas entre vitrones pueden explicar numerosas anomalías en el comportamiento del vidrio de sílice.

Sin embargo, la idea del vitrón está menos conforme con la estructura de los vidrios complejos; cuanto menos sílice contiene el vidrio más se aproxima a la

estructura desordenada de Zachariassen, y cuanto mayor es la proporción de sílice, hay más probabilidades de conservar ciertos gérmenes de cristales. Según Vogel la mayoría de los vidrios ocupan una posición intermedia.

En resumen, la imagen actual de un vidrio de silicato complejo, continúa siendo un tanto vaga. Se admite que su estructura, esencialmente lagunar, está constituida por complejos negativos gigantes de poca movilidad y cationes situados en los intersticios del armazón que forman aquellos. Estos vidrios contienen como unidad constitutiva de su armazón el tetraedro $(\text{Si O}_4)^{4-}$. La posición relativa de los iones Si^{4+} y O^{2-} es la resultante de las fuerzas de atracción mutuas y las de repulsión entre los oxígenos. De estas fuerzas dependen, en general, las posiciones de todos los constituyentes del vidrio. Los cationes débilmente cargados o de gran radio, que no ejercen suficiente atracción sobre el oxígeno para formar sus propios grupos, han de satisfacerse con posiciones secundarias en los intersticios de la red formada por los tetraedros citados.

III. Estructura de la superficie del vidrio.

En la superficie, la configuración de los iones difiere del interior. La fractura crea nuevas superficies por rotura de enlaces y las fuerzas de valencia libres exigen un reajuste de los constituyentes. Una consecuencia inevitable es la atracción de moléculas de agua de la atmósfera y de sustancias grasas, lo que contribuye a que sea prácticamente imposible conservar "limpia" una superficie de vidrio.

La reactividad química de la superficie recién fracturada tiende a satisfacer el fuerte campo del ión Si^{4+} , a "apantallar" su carga según Weyl. Lo mismo ocurre con otros elementos que adoptan configuraciones del tipo de gas noble (O, F, Na, Mg, Al). Otros iones, que no presentan esta configuración, son, en general, muy polarizables (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}). En el caso del Pb^{2+} dos de sus electrones son repelidos hacia el interior del vidrio por los iones oxígeno, de modo que funciona allí como Pb^{4+} y hacia el exterior como un átomo neutro. Así se explica la menor tendencia a la reacción de los vidrios de plomo con sustancias del medio.

Las fuerzas eléctricas de los cationes como índice de su participación en la estructura del vidrio, explican también otras propiedades, como la movilidad del ión sodio, que se vaporiza espontáneamente a temperaturas altas. A temperaturas en que el vidrio aún es rígido, este ión puede ser reemplazado por otros sin cambio de estructura, o difundir si se establece un gradiente de concentración o un campo eléctrico. Por este motivo la superficie de los vidrios sufre modificaciones que son otra causa de que su estructura difiera de la del interior.

Los iones que forman la superficie de los vidrios influyen no solamente en su

un cierto número de grupos Si—O^- y parte de los cationes iniciales. Posteriormente la solución alcalina formada reacciona con el CO_2 de la atmósfera y forma cristales de CO_3Na_2 .

La formación de la capa superficial del vidrio de diferente estructura se pone de manifiesto mediante medidas de dureza, cuyo valor llega a ser 1/4 del que presenta en el interior. También se comprueba al realizar medidas de resistencia a la abrasión. En superficies mantenidas en vacío el arañazo se produce con fractura frágil; en superficies mantenidas en atmósfera húmeda se produce el arañazo con flujo plástico de la misma.

Ataque por ácidos.

Si la superficie se somete a la acción de ácidos diluidos (nitríco, sulfúrico, etcétera) tienen lugar reacciones de cambio iónico análogas a las de la fase inicial del ataque por agua, sin que se produzcan reacciones secundarias. Como consecuencia, se forma la película superficial rica en sílice.

El estudio de estas reacciones experimentó un gran incremento con motivo de la preparación de superficies antirreflectoras, de extraordinarias aplicaciones prácticas para los vidrios utilizados en instrumentos ópticos. La película superficial formada tiene un índice de refracción menor que el del vidrio base y, como consecuencia del fenómeno de interferencias en láminas delgadas, produce una disminución del poder reflector del vidrio.

Recientemente se ha dedicado especial atención a las reacciones de vidrios de borosilicato con ácidos, que en determinadas condiciones producen los vidrios porosos tipo vycor. Un tratamiento previo produce un cambio estructural en el vidrio, de forma que el sistema homogéneo tiende a separarse en dos fases, una que consiste en sílice casi pura (96 %) y otra que es un borato alcalino con muy poca sílice. El vidrio se transforma en una esponja silícica cuyos poros ocupa el borato, que se elimina luego por ataque ácido. La densificación posterior de la pieza completa el proceso de manufactura.

Reacción con sales.

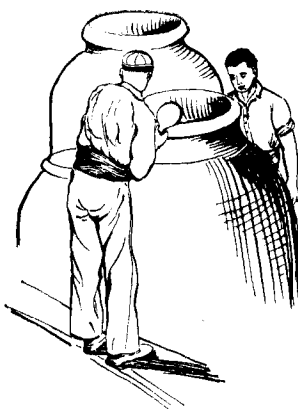
La reactividad de la superficie del vidrio se pone también de manifiesto en contacto con soluciones acuosas conteniendo iones Ag^+ y Cu^+ porque éstas pueden reemplazar también a los iones alcalinos. Esta reacción se limita a una capa superficial muy delgada, por la lenta difusión de los iones en el vidrio a baja temperatura.

En ciertos casos, también los cationes pequeños de las sales fundidas (Li,

NH₄, etc.) pueden sustituir a los alcalinos y alcalinos terreos del vidrio en una capa superficial, cuya profundidad depende de la intensidad del tratamiento. El examen de la capa transformada suministra interesantes métodos de estudio de las propiedades mecánicas del vidrio.

BIBLIOGRAFIA

1. L. PROD'HOMME, "Conception moderne de la structure du verre", *Verres et Refract.*, 12, 69, 1958.
2. Inst. of Silicates. Ac. of Sci. of the U. S. S. R. "The structure of glass", Consultants Bureau, New York, 1958.
3. A. F. PREBUS and J. W. MICHENER, "Electron microscope invest. of glass", *Ind. Eng. Chem.*, 46, 147, 1954.
4. L. W. TILTON, "Noncrystal ionic model for silica glass", *R. Res. Nat. Bur. S.*, 59, 137, 1957.
5. V. VOGEL, "Neue Vestandniss über Glasstruktur", *Silicatechnik*, 10, 241, 1959.
6. W. A. WEYL, "Structure and properties of solid surfaces". Chicago, 1953.
7. N. FAJANS and N. J. KREIDL, "Stability of lead glasses and polarization of ions", *J. A. C. S.*, 31, 105, 1948.
8. M. A. RANA and R. W. DOUGLAS, "The reaction between glass and water", *Phys. and Ch. of glasses*, 2, 119, 1961.
9. P. DE LA CIERVA, "Láminas anti-reflectoras", *Mem. Ac. Ciencias*, 11, 62, 1947.
10. K. KINOSITE, "Refractive index and pore structure of acid-leached-surface layers of glass", *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 807, 1961.
11. P. E. EHRMANN, M. DE BILLY, J. ZARZYCKI, "Migrations del ions H⁺ dans les verres", *Verr. et Refract.*, 15, 63, 1961.



Refractarios Especiales S.A.
"REFRACTA"

REFRACTARIOS
PARA
LAS
INDUSTRIAS

del vapor
del cemento y construcción
siderúrgicas
metalúrgicas
del gas del alumbrado
del vidrio
químicas
panaderas
cerámicas
del papel
azucareras
etc.



OFICINA TECNICA
Y FACTORIA EN:

Cuart de Poblet (VALENCIA) Teléfono 33 (3 líneas)



F. LORDA Y ROIG

GERONA, 9, 1.º - TEL. 221 93 97 - BARCELONA-10

TIERRAS, MINERALES PARA LA INDUSTRIA EN GENERAL

Pegmatita, Feldespato, Caolín, Cuarzo, Pedernal, Trípoli, Talco, Espato-Fluor, Bauxita, Arcillas refractarias, Sílice, Tierra-Decolorante CORONA, Kieselguhr, Bentonita, Blanco de España, Creta, Carbonato de Cal, etc., etc.

Distribuidor de las Bauxitas Calcinadas "DEMERARA-RASC" super-extra aluminosas.

Especialidad en la preparación de adoquines para el revestimiento interior de bombos de trituración y BOLOS de cuarzo extra-duro.

YACIMIENTOS PROPIOS

